



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

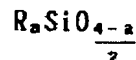
(11) Publication number: **06136271 A**(43) Date of publication of application: **17 . 05 . 94**

(51) Int. Cl. **C08L 83/08**
C08K 3/36
C08K 9/06

(21) Application number: **04288630**(71) Applicant: **TOSHIBA SILICONE CO LTD**(22) Date of filing: **27 . 10 . 92**(72) Inventor: **SAWADA MAKOTO****(54) FLUOROSILICONE RUBBER COMPOSITION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a fluorosilicone rubber composition composed of respective specific diorganopolysiloxane, reinforcing silica filler and vulcanizing agent at specific ratios, resistant to the lowering of physical properties in an alcohol- mixed gasoline, having low compression set and excellent roll processability and useful for packing, etc.

CONSTITUTION: The composition is composed of (A) 100 pts.wt. of a diorganopolysiloxane having a degree of polymerization of $\approx 1,000$ and expressed by formula [R is (substituted) univalent hydrocarbon group; 20-50mol% of R is γ -trifluoropropyl; (a) is positive number of 1.95-2.051, (B) 10-100 pts.wt. of a reinforcing silica filler surface-treated with divinyltetramethyldisilazane and having a specific surface area of $\approx 50\text{m}^2/\text{g}$ and (C) a necessary amount of a vulcanizing agent such as di-t-butyl peroxide.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136271

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

| | | | | |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 83/08 | L R X | 8319-4 J | | |
| C 0 8 K 3/36 | | | | |
| 9/06 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

| | |
|----------|------------------|
| (21)出願番号 | 特願平4-288630 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)10月27日 |

| | |
|---------|------------------------------|
| (71)出願人 | 000221111 |
| | 東芝シリコン株式会社 |
| | 東京都港区六本木6丁目2番31号 |
| (72)発明者 | 沢田 誠 |
| | 東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内 |
| (74)代理人 | 弁理士 古谷 馨 (外3名) |

(54)【発明の名称】 フルオロシリコンゴム組成物

(57)【要約】

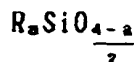
【目的】 アルコール混合ガソリン中での物性の低下が抑制されたフルオロシリコンゴム組成物を提供する。

【構成】 フルオロシリコンゴム組成物において、充填剤としてジビニルテトラメチルジシラザンで表面処理された比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上の補強性シリカを配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 一般式

【化1】



(ただし、R は置換または非置換の一価炭化水素基であり、その20～50モル%がγ-トリフルオロプロピル基である。また、a は1.95～2.05の正数である。) で示される重合度1000以上のジオルガノポリシロキサン 100重量部

(B) ジビニルテトラメチルジシラザンで表面処理された比表面積50m²/g 以上の補強性シリカ充填剤 10～100 重量部

(C) 加硫剤 必要量
からなるフルオロシリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、耐アルコール含有ガソリン性、低圧縮永久ひずみ性及びロール加工性に優れるフルオロシリコーンゴム組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景とその問題点】シリコーンゴムは耐熱性、耐寒性、耐候性等に優れているため、自動車部品、事務機用部品、家電部品など広範囲な分野で使用されているが、エンジンオイルや燃料油等に接触あるいは浸漬される用途に用いられる場合、膨潤が大きいという問題があった。そこで、ケイ素原子に結合した有機基の一部をγ-トリフルオロプロピル基で置換したフルオロシリコーンゴムが耐油性、耐溶剤性を必要とする用途に開発され広く用いられており、特に耐ガソリン性の要求される自動車用ゴム部品として使用されてきた。また、最近の自動車排気ガス規制の強化にともない燃料が従来のガソリンからアルコールを混合した燃料も検討されているが、従来のフルオロシリコーンゴムはこのアルコール混合ガソリンに対してはゴムの硬度低下や物性の低下が大きいという問題があった。

【0003】

【発明の目的】本発明は上記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、本発明の目的は従来のフルオロシリコーンゴムで問題となるアルコール混合ガソリン中での物性の低下が抑制されたフルオロシリコーンゴム組成物を提供することにある。

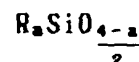
【0004】

【発明の構成】本発明は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、充填剤としてジビニルテトラメチルジシラザンで表面処理された補強性シリカを配合したフルオロシリコーンゴム組成物の加硫成形品は、アルコール含有ガソリンと接触する用途に使用してもゴム硬度や機械的強度の低下が少ないことを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、

(A) 一般式

【0005】

【化2】



【0006】(ただし、R は置換または非置換の一価炭化水素基であり、その20～50モル%がγ-トリフルオロプロピル基である。また、a は1.95～2.05の正数である。) で示される重合度1000以上のジオルガノポリシロキサン 100重量部

(B) ジビニルテトラメチルジシラザンで表面処理された比表面積50m²/g 以上の補強性シリカ充填剤 10～100 重量部

(C) 加硫剤 必要量
からなるフルオロシリコーンゴム組成物である。

【0007】本発明に用いられる(A) のジオルガノポリシロキサンは、γ-トリフルオロプロピル基を全有機基の20～50モル%含み、好ましくは架橋を有効に行うためにビニル基を0.01～2モル%含みものである。さらに好ましくは、耐熱性及び合成の容易さからγ-トリフルオロプロピル基、ビニル基以外の有機基がメチル基のものである。ポリマーの重合度は加硫成形品の十分な機械的強度を得るために1000以上であることが必要である。

【0008】(B) 成分の補強性シリカ充填剤とは、補強性充填剤として一般的に知られている煙霧質シリカ、沈澱シリカ、シリカエアロゲル、焼成シリカなどを表面処理したものである。表面処理をするための処理剤はジビニルテトラメチルジシラザンであることが必要であるが、処理剤としてはジビニルテトラメチルジシラザンと同時にγ-トリフルオロプロピル基を有する化合物を併用してもかまわない。これらの化合物としてはγ-トリフルオロプロピルメチルジクロロシラン、γ-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、γ-トリフルオロプロピルトリエトキシシランなどのシラン類、ジ-γ-トリフルオロプロピルテトラメチルジシラザンなどのシラザン類、γ-トリフルオロプロピルメチルシロキサン環状体、γ-トリフルオロプロピルメチルシロキサンジオールなどのシロキサン類などが挙げられる。補強性シリカ充填剤の表面処理方法としては、密閉容器の中に補強性シリカ充填剤および処理剤を入れ、室温～400℃の温度で化学反応または物理吸着させた後、分解生成物などを揮発させて得られる。また、(A) 成分のジオルガノポリシロキサン、補強性シリカ充填剤と処理剤とをニーダー、バンバリーミキサー、二本ロール、ゲートミキサー、プラネタリーミキサー等で混合、混練し、次いで必要により常圧あるいは減圧下、50℃～200℃で1時間～20時間ほど上記装置あるいは乾燥機等を用いて加熱処理を行うことにより補強性シリカ充填剤の表面処理をしてもかまわない。この処理剤であるジビニルテトラメチルジシラザンは、本発明の目的であるアルコール混合ガソ

リンと接触させてもゴム硬度、機械的強度の低下を防止するために添加されるものであり、添加量は補強性シリカ充填剤100重量部に対して0.01~10重量部が適当である。(B)成分の補強性シリカ充填剤としては、必要な補強性を得るために比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを要する。又、(B)成分の添加量は、(A)成分100重量部に対して10~100重量部、好ましくは20~80重量部である。添加量が10重量部よりも少ないと補強効果が不足して充分な機械的性質が得られず、100重量部を越えることは実際の作業上不可能であるし、仮に配合できたとしてもロール加工性等が著しく低下する。

【0009】(C)成分の加硫剤は本発明の組成物を熱加硫型とするために必要な成分であり、通常の熱加硫型シリコンゴム組成物に用いられる各種の公知の加硫剤であれば何れのものでも使用可能であり、例えばジターシャリーブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチル)パーオキソヘキサン、ジベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロルベンゾイルパーオキサイドなどの有機過酸化物や、塩化白金酸、白金ビニルシロキサン、白金黒などの白金系触媒とケイ素に結合した水素原子を有するシロキサンとを組合せた付加反応用加硫剤などを挙げることができる。

【0010】その他、本発明の組成物には、必要に応じて通常のシリコンゴム組成物に用いられている加工助剤(例えば金属石けん類)酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウムなどの耐熱向上剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムのような耐油性向上剤、石英粉、けいそう土、炭酸カルシウムなどの増量剤などを配合してもかまわない。

【0011】本発明によれば、加硫成形した後にアルコール含有ガソリンに接触しても硬度や機械的強度の低下が小さいフルオロシリコンゴム組成物が提供され、この加硫成形品は、自動車用タイヤフラム、パッキン、ガスケット、ホースなどに好適に用いられる。

【0012】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また以下において部はすべて重量部を意味する。

実施例1

両末端がジメチルビニルシリル基で閉鎖され、メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキシ単位99.5モル*

*%、メチルビニルシロキシ単位0.5モル%からなり、重合度が3000であるポリオルガノシロキサン100部、表面処理していない比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ の煙霧質シリカ40部、粘度30cStの α , ω -ジヒドロキシ(γ -トリフルオロプロピル)メチルシロキサンオリゴマー8部をニーダー中で混合した後、ジビニルヘキサメチルジシラザン0.5部を添加し、50℃で2時間分散させた後、150℃で2時間加熱処理を行った。次に、これを室温まで冷却し、これに2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチル)パーオキシヘキサン0.5部を配合した。次に、得られたゴム組成物を170℃で10分間プレス加硫した後、200℃で4時間オープン加硫して加硫ゴムシートを作成した。この加硫ゴムシートについて、JIS K 6301記載の方法で硬度、引張強さ、伸び、引裂強さ、圧縮永久ひずみ率を測定した。又、ガソリン、メタノール含有ガソリン及びメタノールへ、60℃で70時間浸漬した後の物性変化を測定した。

実施例2

実施例1において用いた表面処理していない比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ の煙霧質シリカと粘度30cStの α , ω -ジヒドロキシ(γ -トリフルオロプロピル)メチルシロキサンオリゴマーの代わりに、別の装置において、予め γ -トリフルオロプロピルメチルトリシロキサン環状体で表面処理した比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ の煙霧質シリカを用いた以外は実施例1と同様にして加硫ゴムシートを作成し、評価を行った。

【0013】比較例1

実施例1においてジビニルテトラメチルジシラザンを配合しなかった以外は同様にして加硫ゴムシートを作成し、評価を行った。

比較例2

実施例1において用いたジビニルテトラメチルジシラザンの代わりにビニルトリエトキシシランを配合した以外は同様にして加硫ゴムシートを作成し、評価を行った。

比較例3

実施例1においてジビニルテトラメチルジシラザンの代わりにヘキサメチルジシラザンを配合した以外は同様にして加硫ゴムシートを作成し、評価を行った。これらの結果を併せて表1に示す。

【0014】

【表1】

| | 実 施 例 | | 比 較 例 | | |
|---|-------|-----|-------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| 硬さ (JIS A) | 70 | 72 | 50 | 65 | 43 |
| 引張強さ kgf/cm ² | 110 | 105 | 120 | 108 | 106 |
| 伸 び % | 350 | 320 | 490 | 390 | 520 |
| 引裂強さ (JIS B) kgf/cm | 28 | 25 | 32 | 27 | 30 |
| 圧縮永久ひずみ 180℃ 22h 25%圧縮 % | 12 | 8 | 35 | 22 | 31 |
| 耐メタノール含有ガソリン性 | | | | | |
| ①Fuel C 100% | | | | | |
| 硬さ変化 | -11 | -10 | -20 | -16 | -17 |
| 引張強さ変化率 % | -35 | -29 | -52 | -38 | -47 |
| 伸び変化率 % | -27 | -28 | -41 | -31 | -36 |
| 体積変化率 % | +21 | +21 | +23 | +22 | +24 |
| ②Fuel C 85 % メタノール15% | | | | | |
| 硬さ変化 | -13 | -12 | -23 | -22 | -21 |
| 引張強さ変化率 % | -39 | -36 | -69 | -45 | -58 |
| 伸び変化率 % | -29 | -31 | -43 | -36 | -38 |
| 体積変化率 % | +28 | +27 | +30 | +29 | +32 |
| ③メタノール 100% | | | | | |
| 硬さ変化 | - 3 | - 2 | -10 | -13 | -10 |
| 引張強さ変化率 % | -25 | -23 | -39 | -42 | -38 |
| 伸び変化率 % | -22 | -21 | -32 | -34 | -33 |
| 体積変化率 % | + 6 | + 5 | + 7 | + 6 | + 5 |